

OP03085-1: Japanese Patent Examined Publication (JP kokoku) No. Sho 44-4651

Example 5

10g of soybean oil was suspended with 2g of Tween 20 (trade name) and 1000g of water, 6g of phytol acetic acid ester was added to the suspension, the suspension was left at 38°C for 60 hours, and there after TBA value was measured. The value was 30 when it was presented as percentage per value of control (phytol acetic acid ester-free).

Example 6

0.6g of phytol acetic acid ester was added to 1ℓ of rare cow milk, and TBA value was measured after leaving it at 5°C for 48 hours, 120 hours and 216 hours. The values were 23 at 48 hours, 29 at 120 hours and 33 at 216 hours, when these were presented as percentage per value of control (phytol acetic acid ester-free).

Claims

1. A method for antioxidation of fats and oils, which comprises adding phytol, derivative or isomer thereof to fats and oils and fats and oils food in an appropriate amount.

油脂の酸化防止法

特 願 昭 40-28309
出 願 日 昭 40. 5. 13
発 明 者 満田久輝
京都市左京区下鴨北園町 8
同 安本教伝
京都市南区東九条室町 28
出 願 人 財団法人生産開発科学研究所
京都市左京区下鴨森本町 15
代 表 者 野間正秋

図面の簡単な説明

第1図はリポオキシゲナーゼによるリノール酸の酸化に対する α -トコフェロール、フィトールの効果を、第2図は生牛乳に対するフィトール、トリブトファンおよびヒスチジンの効果を示すものである。

発明の詳細な説明

本発明はフィトール、その誘導体もしくはその異性体を油脂および油脂性食品に添加することを特徴とする油脂の酸化防止法に関する。

食品の脂質が酸化される場合、反応産物であるアルデヒドおよびケトンの発する不快臭が重要な問題である。アルデヒドおよびケトンの生成段階は脂質酸化の全反応中の一部分にすぎないが、風味を問題とする場合には主要な問題となる。

従来、前記したような問題点を解決するために脂質食品の酸化防止能を有するものが発見あるいは発明されている。今日汎用されている抗酸化剤はフェノール類、アミン類、アミノフェノール類の3群に大別できる。これらはいずれも脂質酸化のフリーラジカル連鎖反応機構における連鎖停止剤として作用し、抗酸化性を呈するものである。しかしながらこれらの抗酸化剤は合成物であり、毒性があるもの、あるいは毒性が無いといわれているものもあるが毒性が絶無とはいえず、添加量に規制を受けるもので、充分でなかった。

本発明者は従来の抗酸化剤の欠点をなくすと同時に、より有効な抗酸化能を有するものを研究中、天然物で毒性のないフィトールが優れた抗酸化能を有すとの新知見を得た。

本発明はこの新知見に基づくものでフィトール、その誘導体、もしくはその異性体を油脂または油脂性食品に適量添加することを特徴とする油脂の酸化防止法である。

ここに言う油脂性食品とは油脂を含有する食品、例えば生牛乳、マヨネーズを指称する。

本発明の方法による酸化防止剤としてのフィトールの添加量は当該材料の shell-life (店頭寿命)、当該材料が含有する油脂の量、風味を重要視する程度等により異なる。フィトールの誘導体としては酢酸エステルが中でも良好な結果を得る。異性体としてはイソフィトールが同じく良好な結果を得る。フィトールは自然界ではクロロフィルに含まれた形態で広く植物界に存在するが、クロロフィル自体は脂質の酸化促進剤となることが知られている。本発明の対象としたフィトールの抗酸化性を考慮するときクロロフィルの酸化促進作用はクロロフィル部分に基因するものと考えられる。抗酸化剤のフリーラジカル連鎖停止作用は(1)抗酸化剤が水素供与体または電子供与体となる時、(2)抗酸化剤の芳香環部と脂質が相互作用をなして付加化合物あるいは複合体を形成する時に認められる。フィトールがいずれの作用をなすか明らかでないが、フィトールは食品あるいは生体材料に添加してそれ自体の示す抗酸化能と共にトコフェロール類やビタミンK類の生合成前駆物質として利用せしめ、生合成された物質の抗酸化能を合わせて期待することも可能である。さらにフィトールはFe、ヘミン、ヘモグロビン等の触媒する脂質の酸化をも防止し得るので動物性食品に使用した場合にはこれら物質による品質の劣化をもあわせて防止できる。フィトールそのものは従来ほとんど用途がなかったものである。即ちフィトールはクロロフィルからクロロフィルンを製造する際の主要副産物であるがトコフェロールまたはビタミンKの合成に利用せんとする試みがあるのみでその積極的利用法は開発されていないのが現状である。本発明はこのようなフィトールを積極的に利用した点でも意義深いものである。

なお、抗酸化剤の効果の測定は(1)脂質の酸化程度を指標とするTBA法および(2)リノール酸の酵素的酸化速度を測定するリポオキシゲナーゼ法によつた。後者の方法は、本発明者が研究した方法で、

一般的に知られていないため、ここにその方法を説明しておく、リポオキシゲナーゼ法はリノール酸等の必須脂肪酸の酸化を触媒する酵素、リポオキシゲナーゼの反応速度が抗酸化剤の共存することによつて低下するか否かをみるもので、反応中に生成するフリーラジカル連鎖が抗酸化剤により停止されるために反応速度が低下することに基礎をおくものである。

次に本発明の交換を示すために実験例と比較例を示す。

実験例 1

0.1Mリン酸緩衝液 pH 7.5内に、1%リノール酸ナトリウムおよび0.2%ツイーン20(商品名)を懸濁し、 10^{-4} M、 10^{-8} M、 10^{-2} Mの各濃度にフィトールを加え、38℃にて60時間放置した後、リノール酸の酸化程度をTBA法にて測定した。その結果を無添加の対象に対する百分率で表わし、第1表に示した。

比較例 1

添加物フィトールの代わりに抗酸化剤としてよく知られているノルジヒドログアヤレチン酸、 α -トコフェロール酢酸エステル、トリブトファンおよびヒスチジンをを用いた他は実験例1と同様である。その結果を無添加の対象に対する百分率で表わし第1表に示した。

第1表に示したごとく、フィトールは α -トコフェロールよりも有効な抗酸化性を示し、またトリブトファンやヒスチジンのごとく高濃度で酸化促進的に働かないことが判明した。

実験例 2

0.1M硼酸緩衝液 pH 9.0内に1%リノール酸ナトリウムを懸濁し、 10^{-4} M、 10^{-8} M、 10^{-2} Mの各濃度にフィトールを加え、38℃にて12時間放置した後、リノール酸の酸化程度をTBA法にて測定した。その結果を無添加の対象に対する百分率で表わし、第2表に示した。

比較例 2

添加物フィトールの代わりに抗酸化剤としてよく知られているノルジヒドログアヤレチン酸、 α -トコフェロール酢酸エステル、トリブトファンおよびヒスチジンをを用いた他は実験例2と同様である。その結果を無添加の対象に対する百分率で表わし第2表に示した。

第2表に示したごとく、第1表と同様フィトールは有効な抗酸化性を呈した。

次に本発明の効果を明確に示す第3表、第1図および第2図について説明する。

第3表は α -トコフェロール、フィトールおよびトリブタミンを単独にあるいはそのいずれか二者を共存させた場合のリポオキシゲナーゼ反応の速度を無添加の対照に対する百分率として表わしたものである。エトキシキンまたはN,N-ジフェニル-P-フェニレンジアミンの抗酸化作用は α -トコフェロールが共存する時、著しく低下することが知られているが、第3表はフィトール、トリブタミン、および α -トコフェロールの抗酸化作用には加成性のあることを明らかにしている。なおトリブタミンは本願と同時に出願した油脂の酸化防止法において使用している抗酸化剤で本願の抗酸化剤として使用しているフィトールと同様の効果を有するものである。

第1図は大豆より精製したリポオキシゲナーゼの反応に対する各種濃度のフィトールおよび α -トコフェロールの作用をみたものである。酵素反応速度は0.1M硼酸緩衝液 pH 9.0に懸濁した 7×10^{-8} M リノール酸ナトリウムを基質とした時に吸収される酸素の濃度低下速度をクラーク酸素電極を用いたポーログラフ法によつて測定した。図中の数字は酸素吸収速度の無添加の対照に対する百分率である。第1表および第2表のTBA法による結果と同様にフィトールは α -トコフェロールよりも低濃度で本酵素反応による酸素の吸収を抑制している。

第2図はフィトールの抗酸化作用を生牛乳の酸化に対して調べた結果である。第2図の(1)は酸化促進剤として5ppmのCuSO₄を生牛乳に添加した場合、(2)は酸化促進剤を加えず自然酸化させた場合にみられたフィトール、トリブトファンおよびヒスチジンの各種添加物(2×10^{-8} M濃度)の効果をTBA法にて測定した結果である。添加物を含有する生牛乳は5℃に一定日数放置した。フィトールはいずれの場合も対照に比較して明らかにTBA値の増加を抑制し、官能的にも酸化臭の発生を防止した。

第1表 pH 7.5におけるリノール酸の酸化に対する各種添加剤の効果

| 添 加 物 | 添加物濃度 (M) | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 10^{-4} | 10^{-8} | 10^{-2} |
| フィトール | 7.8 | 6.5 | 2.6 |
| ノルジヒドログアヤレチン酸 | 7.6 | 1.3 | — |
| α -トコフェロール酢酸 | 9.2 | 8.6 | 15.9 |

| | | | |
|---------|----|----|---|
| トリブトファン | 97 | 71 | — |
| ヒスチジン | 85 | 81 | — |

第2表 pH 9.0におけるリノール酸の酸化に対する各種添加剤の効果

| 添 加 物 | 添加物濃度 (M) | | |
|---------------------|-----------|-----------|-----------|
| | 10^{-4} | 10^{-8} | 10^{-2} |
| フィトール | 69 | 38 | 24 |
| ノルジヒドロゲア ヤレチン酸 | 85 | 33 | — |
| α -トコフェロール酢酸 | 74 | 72 | 46 |
| トリブトファン | 65 | 46 | 67 |
| ヒスチジン | 70 | 72 | 81 |

第3表 リノール酸の酵素的酸化に対する α -トコフェロール酢酸、フィトールおよびトリブタミンの抗酸化性の加成性

| 添加物とその濃度 | | リノール酸 酸化速度% |
|--------------------------|--------------------|----------------|
| (I) $5 \times 10^{-8}M$ | α -トコフェロール酸 | 59 |
| (II) $5 \times 10^{-8}M$ | フィトール | 24 |
| (III) $10^{-2}M$ | トリブタミン | 58 |
| (I) + (II) | | 16.4 |
| (I) + (III) | | 32 |
| (II) + (III) | | 14.4 |

実施例 1

大豆油10gにツイーン20(商品名)2gおよび水1000gを懸濁し、フィトール6gを添加し、38℃にて60時間放置後、TBA値を測定した。その数値をフィトールの無添加の対照に対する百分率で表わすと33であつた。

実施例 2

生牛乳1ℓにフィトール0.6gを添加し、5℃にて48時間、120時間および216時間放置後、TBA値を測定した。その数値をインソフィトールの無添加の対照に対する百分率で表わすと48時間のとき23、120時間のとき26、216時間のとき35であつた。

実施例 3

大豆油10gにツイーン20(商品名)2gおよび水1000gを懸濁し、インソフィトール6gを添加し、38℃にて60時間放置後TBA値を測定した。その数値をインソフィトールの無添加の対照に対する百分率で表わすと35であつた。

実施例 4

生牛乳1ℓにインソフィトール0.6gを添加し、5℃にて48時間、120時間および216時間放置後、TBA値を測定した。その数値をインソフィトールの無添加の対照に対する百分率で表わすと48時間のとき18、120時間のとき32、216時間のとき30であつた。

実施例 5

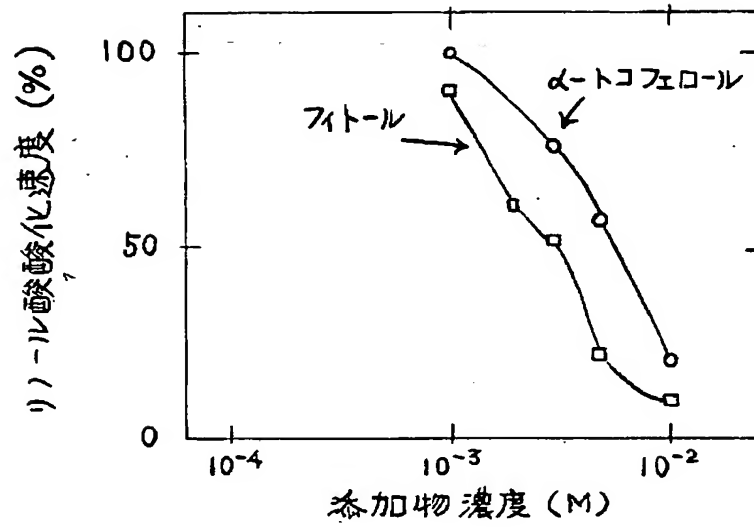
大豆油10gにツイーン20(商品名)2gおよび水1000gを懸濁し、フィトール酢酸エステル6gを添加し、38℃にて60時間放置後、TBA値を測定した。その数値をフィトール酢酸エステルの無添加の対照に対する百分率で表わすと30であつた。

実施例 6

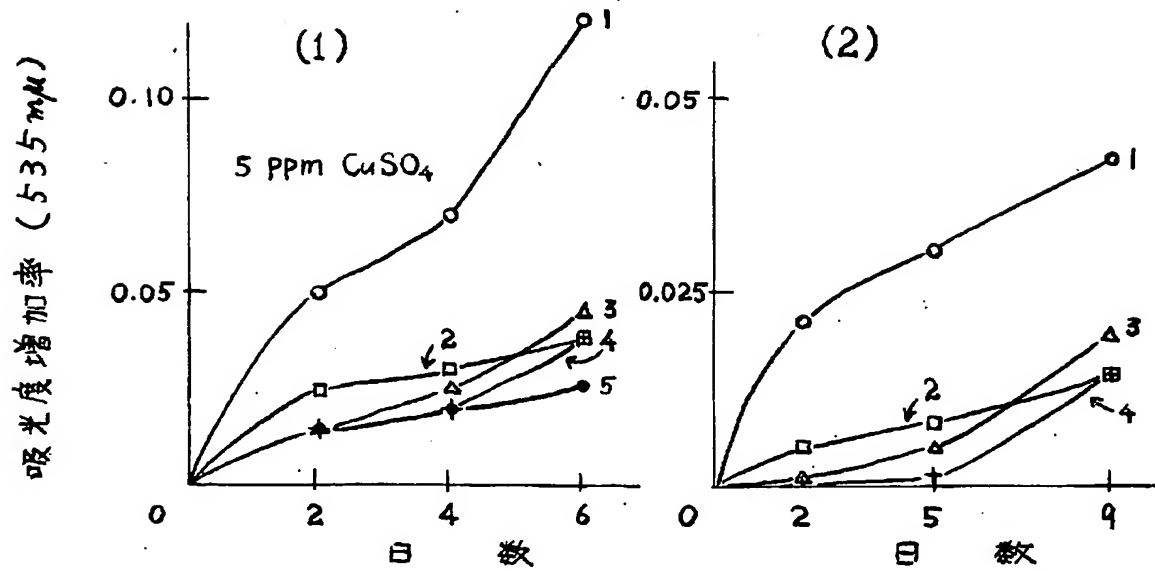
生牛乳1ℓにフィトール酢酸エステル0.6gを添加し、5℃にて48時間、120時間および216時間放置後、TBA値を測定した。その数値をフィトール酢酸エステルの無添加の対照に対する百分率で表わすと48時間のとき23、120時間のとき29、216時間のとき33であつた。

特許請求の範囲

1 油脂および油脂性食品の酸化防止において、フィトール、その誘導体もしくはその異性体を油脂および油脂性食品に適量添加することを特徴とする油脂の酸化防止法。



第 1 図



1 対照, 2 フィトール, 3 トリプトファン, 4 ヒスタジン, 5 対照 (Cu 無添加)

第 2 図